

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

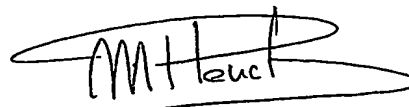
COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

19 JUIN 2003

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



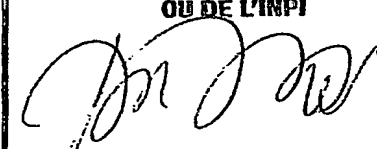
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 VI / 760899

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU 19 JUIN 2002 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0207568 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 19 JUIN 2002		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'AIR LIQUIDE, SA Direction de la Propriété Intellectuelle 75, quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07	
Vos références pour ce dossier (facultatif) S.5848 GLM/MM			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE TRAITEMENT D'AU MOINS UN GAZ DE CHARGE PAR ADSORPTION A MODULATION DE PRESSION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» L'Air Liquide, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude Société Anonyme 5 . 5 . 2 . 0 . 9 . 6 . 2 . 8 . 1 2 . 4 . 1 . A	
Adresse Rue Code postal et ville		75, quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07	
Pays Nationalité N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		FRANCE française 01 40 62 51 27 01 40 62 56 95	

REMISE DES PIÈCES DATE 19 JUIN 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0207568		Réservé à l'INPI		DB 540 17 / 260899	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			S.5848 GLM/MM		
6 MANDATAIRE					
Nom			LE MOENNER		
Prénom			Gabriel		
Cabinet ou Société			L'AIR LIQUIDE S.A.		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			PG 10568		
Adresse	Rue		75, quai d'Orsay		
	Code postal et ville		75321	PARIS CEDEX 07	
N° de téléphone (facultatif)			01 40 62 51 27		
N° de télécopie (facultatif)			01 40 62 56 95		
Adresse électronique (facultatif)					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Gabriel LE MOENNER			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 		

5 La présente invention concerne un procédé de traitement d'un gaz par adsorption, du type dans lequel on utilise une unité de traitement par adsorption à modulation de pression, couramment appelée unité PSA (pour « Pressure Swing Adsorption »), et dans lequel on fait suivre à ladite unité de traitement un cycle nominal de fonctionnement, déterminé en fonction de conditions nominales de fonctionnement, et en vue de garantir des performances minimales de traitement.

10 Les unités PSA sont couramment utilisées pour la séparation et/ou la purification de gaz de charge, notamment dans les domaines de la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone, du séchage, de la séparation des constituants de l'air, etc.

15 Les unités « PSA-H₂ » qui produisent de l'hydrogène sensiblement pur sont utilisées avec des gaz de charge d'origine variée, formés par exemple de gaz issus de reformage à la vapeur, de raffinerie ou de four à coke, ou bien formés de gaz résiduels d'unités de production d'éthylène ou de styrène, ou d'unités de séparation cryogénique hydrogène-monoxyle de carbone.

20 De manière générale, une unité PSA est constituée de plusieurs adsorbants qui suivent en décalage dans le temps un cycle de fonctionnement, par la suite appelé par commodité « cycle PSA », qui est réparti uniformément en autant de temps de phase qu'il y a d'adsorbants en fonctionnement, et qui est formé d'étapes de base, à savoir les étapes :

- d'adsorption à sensiblement une haute pression du cycle ;
- de dépressurisation à co-courant, généralement depuis la haute pression du cycle ;
- de dépressurisation à contre-courant, généralement jusqu'à la basse pression du cycle ;
- d'élution à sensiblement une basse pression du cycle ; et
- de repressurisation, depuis la basse pression du cycle jusqu'à la haute pression du cycle.

Par la suite, on s'intéresse au fonctionnement d'une unité PSA en régime établi, c'est-à-dire en dehors de périodes transitoires de démarrage ou d'arrêt de l'unité qui correspondent généralement à des cycles spéciaux élaborés à cet effet.

5 La contrainte principale de fonctionnement d'une unité PSA en régime établi consiste en le niveau de pureté du produit. Sous cette condition de fonctionnement, les performances de traitement d'une unité PSA sont alors généralement optimisées soit pour maximiser le rendement d'extraction (quantité de gaz produit/quantité de ce gaz présent dans le gaz de charge),
10 soit pour minimiser l'énergie consommée.

On obtient de la sorte un cycle nominal de fonctionnement de l'unité PSA, déterminé directement en fonction des conditions nominales de fonctionnement (débit du gaz de charge, débit du gaz traité, composition du gaz de charge, température de fonctionnement de l'unité, ...).

15 Lorsque les conditions de fonctionnement ne s'écartent que de peu des conditions nominales, on a proposé par le passé de réguler le fonctionnement de l'unité PSA en ajustant un ou plusieurs paramètres du cycle nominal de façon à garantir que les performances de traitement restent supérieures à des limites minimales prédéfinies. Deux régulations qui relèvent de cette approche
20 sont :

- la régulation « de capacité » qui consiste à modifier la durée du temps de phase du cycle en fonction de la variation du débit de gaz de charge ; et

- la régulation « sur le contrôle de pureté » qui consiste à modifier ce temps de phase en fonction de la pureté du gaz traité.

25 Cependant, lorsque les conditions de fonctionnement s'écartent de manière importante des conditions nominales de fonctionnement, le fonctionnement de l'unité PSA est dégradé, les performances escomptées n'étant plus atteintes.

30 Le but de la présente invention est de proposer un procédé de traitement du type défini plus haut, et notamment un procédé de production d'hydrogène, qui permette d'assurer la continuité de fonctionnement d'une unité PSA lors d'une variation brusque et/ou importante des conditions de fonctionnement de l'unité, notamment celles en rapport avec le gaz de charge,

et plus précisément sa composition, sa pression, son débit et/ou sa température.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement du type précité, dans lequel on dispose d'au moins un cycle auxiliaire de fonctionnement préprogrammé, différent du cycle nominal, et, lorsque les conditions de fonctionnement diffèrent des conditions nominales au point que l'unité de traitement n'atteint plus ses performances minimales, on impose à l'unité de traitement de suivre le ou un des cycles auxiliaires.

Suivant d'autres caractéristiques de ce procédé, prises isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- la composition du gaz de charge est une condition de fonctionnement ;
- la pression du gaz de charge ou la pression d'un gaz résiduaire en sortie de l'unité de traitement sont des conditions de fonctionnement ;

- la température du gaz de charge est une condition de fonctionnement ;

- le débit du gaz de charge est une condition de fonctionnement ;
- on dispose d'étapes intermédiaires préprogrammées de passage d'un cycle à l'autre parmi les cycles nominal et auxiliaire(s) ;

- le cycle nominal de fonctionnement est repéré par un triplet X.Y.Z, où X désigne le nombre d'adsorbeurs actifs de l'unité de traitement, Y le nombre d'adsorbeurs en adsorption simultanée, et Z le nombre d'équilibrages de pressions sur ledit cycle nominal, et au moins l'un du nombre X' d'adsorbeurs actifs, du nombre Y' d'adsorbeurs en adsorption simultanée, et du nombre Z' d'équilibrages de pressions sur le ou chaque cycle auxiliaire est différent du nombre correspondant du cycle nominal ;

- l'un des équilibrages de pressions est un équilibre partiel, de sorte que l'un au moins des nombres Z et Z' n'est pas un nombre entier ;

- le cycle nominal et le ou chaque cycle auxiliaire comportent au moins une étape d'adsorption à une haute pression du cycle, une étape de purge consistant en une dépressurisation à contre-courant jusqu'à la basse pression du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression, et une étape de repressurisation jusqu'à ladite haute pression, le ratio

$\frac{\text{durée de la phase d'adsorption}}{\text{durée des étapes de purge et d'élution}}$ étant compris sensiblement entre 0,5 et

2 pour chacun des cycles ; et

- l'unité de traitement est une unité de production d'hydrogène.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va
5 suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux
dessins sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation de production
combinée d'hydrogène et de monoxyde de carbone, comportant une unité
PSA mettant en œuvre un procédé selon l'invention ; et

10 - les figures 2 et 3 sont des diagrammes de fonctionnement de l'unité
PSA de la figure 1.

Sur la figure 1 est représentée une installation 10 de production
combinée d'hydrogène et de monoxyde de carbone à partir à la fois d'eau et
d'un gaz de charge constitué de gaz naturel GN. L'installation comporte une
15 ligne 12 de traitement du gaz naturel, en aval de laquelle sont raccordées à la
fois une unité cryogénique 14 de production de monoxyde de carbone (CO) et
une unité 16 de production d'hydrogène (H₂), détaillée plus loin.

La ligne de traitement 12 comporte, d'amont en aval :

- un réacteur 18 de production d'un gaz de synthèse, dans lequel le gaz
20 naturel est désulfuré, des hydrocarbures lourds sont décomposés en méthane
et en dioxyde de carbone, et le méthane est converti en gaz de synthèse riche
en hydrogène et contenant du monoxyde de carbone et du dioxyde de
carbone ;

- une unité 20 de décarbonatation par lavage aux amines, dont un flux
25 résiduaire riche en dioxyde de carbone est recomprimé en 21 et recyclé en
amont du réacteur 18 ; et

- une unité 22 d'épuration permettant d'arrêter la quasi-totalité de l'eau
et d'abaisser fortement la teneur en dioxyde de carbone.

Une première sortie 24 de l'unité d'épuration 22 est raccordée à l'unité
30 cryogénique 14, qui comporte une ligne 26 de retour à la ligne d'épuration
pouvant d'un réchauffeur 27. Une deuxième sortie 28 de l'unité d'épuration 22
est raccordée à l'unité 16 de façon à fournir le gaz de charge pour cette unité
16.

L'unité d'épuration 22 comporte deux bouteilles d'adsorbants 22A, 22B mises en ligne de façon alternée pour assurer l'épuration par adsorption modulée en température du mélange gazeux qui sort de l'unité de lavage aux amines 20, l'adsorption de l'eau et du dioxyde de carbone s'effectuant à froid et la désorption de ces composants à chaud.

L'unité 16 comporte quant à elle six adsorbeurs R1 à R6, comportant chacun un matériau adsorbant adapté pour fixer par adsorption des impuretés, telles que les hydrocarbures et l'eau contenues dans le gaz de charge de la ligne 28. Différents types de matériaux adsorbants sont envisageables, tels que des charbons activés, des gels de silice et/ou des tamis moléculaires.

L'unité 16 est de type PSA, c'est-à-dire à adsorption modulée en pression. Elle comporte à cet effet des conduites et des vannes non représentées, ainsi qu'une unité de commande 30 détaillée plus loin, adaptées pour faire suivre à chaque adsorbeur R1 à R6 un cycle de période T , constitué de six temps de phase de même durée, et dont un exemple est représenté sur la figure 2. En considérant que le cycle représenté s'applique depuis l'instant $t = 0$ à $t = T$ à l'adsorbeur R6, le fonctionnement de l'adsorbeur R5 s'en déduit par décalage dans le temps de $T/6$, celui de l'adsorbeur R4 par décalage dans le temps de $2T/6$, et ainsi de suite jusqu'à celui de l'adsorbeur R1 obtenu par décalage dans le temps de $5T/6$.

Du fait de la dualité temps de phase/adsorbeur, cela revient à considérer que, sur la figure 2, l'adsorbeur R6 suit le premier temps de phase représenté entre les instants $t = 0$ et $t = T/6$, l'adsorbeur R5 suit le deuxième temps de phase représenté entre les instants $t = T/6$ et $t = 2T/6$, et ainsi de suite jusqu'à l'adsorbeur R1 qui suit le sixième temps de phase représenté entre les instants $t = 5T/6$ et $t = T$.

Sur la figure 2, où les temps t sont portés en abscisses et les pressions absolues P en ordonnées, les traits orientés par les flèches indiquent les mouvements et destinations des courants gazeux, et, en outre, le sens de circulation dans les adsorbeurs R1 à R6 : lorsqu'une flèche est dans le sens des ordonnées croissantes (vers le haut du diagramme), le courant est dit à co-courant dans l'adsorbeur ; si la flèche dirigée vers le haut est située au-dessous du trait indiquant la pression dans l'adsorbeur, le courant pénètre dans l'adsorbeur par l'extrémité d'entrée de cet adsorbeur ; si la flèche, dirigée

vers le haut, est située au-dessus du trait indiquant la pression, le courant sort de l'adsorbeur par l'extrémité de sortie de l'adsorbeur, les extrémités d'entrée et de sortie étant respectivement celles du gaz à traiter et du gaz soutiré en production. Lorsqu'une flèche est dans le sens des ordonnées décroissantes (vers le bas du diagramme) le courant est dit à contre-courant dans l'adsorbeur ; si la flèche dirigée vers le bas est située au-dessous du trait indiquant la pression de l'adsorbeur, le courant sort de l'adsorbeur par l'extrémité d'entrée de cet adsorbeur ; si la flèche dirigée vers le bas est située au-dessus du trait indiquant la pression, le courant pénètre dans l'adsorbeur par l'extrémité de sortie de cet adsorbeur, les extrémités d'entrée et de sortie étant toujours celles du gaz à traiter et du gaz soutiré en production. L'extrémité d'entrée des adsorbeurs est leur extrémité inférieure.

Ainsi, toujours en considérant que le cycle de la figure 2 s'applique depuis l'instant $t = 0$ à $t = T$ à l'adsorbeur R6, ce cycle comporte une phase d'adsorption de $t = 0$ à $t = 2T/6$ et une phase de régénération de $t = 2T/6$ à $t = T$.

Dans toute la suite, les pressions sont données en bars absolus.

Plus précisément, durant la phase d'adsorption, le gaz de charge véhiculé par la ligne 28 arrive à l'entrée de l'adsorbeur à une haute pression d'adsorption, notée PH, de 20 bars environ. Un flux d'hydrogène sensiblement pur est alors soutiré en tête, sous la même pression, et alimente en partie une ligne 32 de production d'hydrogène, le reste étant envoyé à un autre adsorbeur en cours d'étape de repressurisation décrite plus loin.

La phase de régénération comporte, de $t = 2T/6$ à $t = 4T/6$:

- de $t = 2T/6$ à $t = t_1$, t_1 étant inférieur à $3T/6$, une première étape de dépressurisation à co-courant durant laquelle la sortie de l'adsorbeur R6 est reliée à celle d'un autre adsorbeur dans une étape de repressurisation décrite plus loin, jusqu'à équilibre des pressions des deux adsorbeurs à une première pression d'équilibre, notée PE1 ;

- de t_1 à $t = t_2$, t_2 étant inférieur à $3T/6$, une étape d'attente durant laquelle aucun flux ne circule dans l'adsorbeur, sa pression demeurant sensiblement égale à la première pression d'équilibre PE1 ;

- de t_2 à $t = 3T/6$, une deuxième étape de dépressurisation à co-courant durant laquelle le flux sortant à co-courant de l'adsorbeur R6 est envoyé à la

sortie d'un autre adsorbeur en début d'étape de repressurisation, décrite plus loin, jusqu'à équilibre des pressions des deux adsorbeurs à une seconde pression d'équilibre PE2 ;

- de $t = 3T/6$ à $t = t_3$, t_3 étant inférieur à $4T/6$, une troisième étape de dépressurisation à co-courant durant laquelle le flux sortant à co-courant de l'adsorbeur est décomprimé et envoyé à la sortie d'un adsorbeur en étape d'élution décrite plus loin ; et

- de t_3 à $t = 4T/6$, une étape de dépressurisation à contre-courant, couramment appelée étape de purge, durant laquelle le flux sortant de l'adsorbeur R6 est envoyé à une ligne de résiduaire 34, raccordée en sortie au réacteur 18 ; cette étape se poursuit jusqu'à la basse pression du cycle, notée PB et valant environ 1,6 bar.

La phase de régénération comporte ensuite, de $t = 4T/6$ à $t = t_4$, une étape d'élution durant laquelle le matériau adsorbant est balayé à contre-courant par un gaz d'élution formé par le gaz issu de l'adsorbeur en troisième étape de dépressurisation à co-courant, afin de désorber la quasi-totalité des impuretés précédemment adsorbées. Le flux en sortie de l'adsorbeur forme alors un gaz résiduaire sous la basse pression PB, envoyé dans la ligne 34.

La phase de régénération comporte enfin :

- de t_4 à $t = 5T/6$, une première étape de repressurisation à contre-courant, durant laquelle l'adsorbeur reçoit le flux issu de l'adsorbeur en deuxième étape de dépressurisation à co-courant, jusqu'à la deuxième pression d'équilibre PE2 ;

- de $t = 5T/6$ à $t = t_5$, une deuxième étape de repressurisation à contre-courant, durant laquelle l'adsorbeur reçoit à la fois une partie des flux issus des adsorbeurs en phase d'adsorption et le flux issu de l'adsorbeur en première étape de dépressurisation à co-courant, jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur de la première pression d'équilibre PE1 ; et

- de $t = t_5$ à $t = T$, une troisième étape de repressurisation à contre-courant durant laquelle l'adsorbeur reçoit uniquement une partie des flux issus des adsorbeurs en phase d'adsorption, jusqu'à ce que la pression de l'adsorbeur atteigne la pression haute PH du cycle.

Le cycle de la figure 2 qui vient d'être décrit en détail est communément appelé « cycle 6.2.2 » en respectant la convention de notation « cycle X.Y.Z »

suivant laquelle X correspond au nombre total d'adsorbeurs en fonctionnement, Y correspond au nombre d'adsorbeurs en phase d'adsorption, et Z correspond au nombre d'équilibrages de pression.

L'unité PSA 16 est pilotée par l'unité de commande 30, qui lui envoie
5 les différents signaux de commande des vannes de l'unité PSA afin de faire suivre aux six adsorbeurs R1 à R6 un cycle de fonctionnement tel que décrit ci-dessus.

L'unité 30 est pourvue d'une mémoire 36, possédant les paramètres du cycle de la figure 2 décrit ci-dessus, mais également les paramètres d'autres
10 cycles de fonctionnement comme il sera expliqué plus loin. La mémoire 36 est reliée à l'unité 30 via une ligne 38 de transmission de données.

Le fonctionnement global de l'installation 10 est le suivant.

En régime établi, c'est-à-dire en dehors de périodes de démarrage ou d'arrêt de l'installation, le réacteur 18 est alimenté en gaz naturel et en eau, et
15 produit un mélange riche en hydrogène, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone, contenant en plus du méthane, de l'azote, de l'eau, ainsi que des traces d'hydrocarbures lourds.

Par lavage aux amines dans l'unité 20, le flux véhiculé à la sortie de cette unité 20 présente à la fois de fortes teneurs en hydrogène et en
20 monoxyde de carbone. Un exemple des données relatives à ce gaz sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Composition en % volumique, à sec	H ₂	73,35
	N ₂	0,74
	CO	19,31
	CO ₂	0,01
	CH ₄	6,59
Débit (Nm ³ /h)		38 000
Pression (bar abs)		23,8
Température (°C)		35

Ce flux est envoyé à l'unité d'épuration 22, puis à l'unité cryogénique 14 qui produit un flux de monoxyde de carbone sensiblement pur, en évacuant dans la ligne 26 un mélange gazeux riche en hydrogène utilisé pour la
25 régénération de successivement l'une et l'autre des bouteilles 22A et 22B de l'unité d'épuration.

Le flux en sortie de la bouteille 22A, 22B en régénération est envoyé dans la ligne 28, qui véhicule en continu ce flux jusqu'à l'unité PSA 16. Un exemple des données relatives à ce flux gazeux est résumé dans le tableau ci-dessous :

5

Composition en % volumique, à sec	H ₂	98,01
	N ₂	0,17
	CO	0,31
	CO ₂	0,01
	CH ₄	1,51
Débit (Nm ³ /h)		26 500
Pression (bar abs)		21,3
Température (°C)		30

Le fonctionnement de l'unité PSA 16 est imposé par l'unité de commande 30, en faisant suivre aux adsorbeurs R1 à R6 le cycle 6.2.2 de la figure 2, qui constitue un cycle nominal pour les conditions de fonctionnement détaillées ci-dessus, et pour les performances considérées comme optimales en regard du bilan matière suivant :

10

		Gaz produit en 32	Gaz résiduaire en 34
Composition en % volumique, à sec	H ₂	100	88,03
	N ₂	0	1,02
	CO	0	1,86
	CO ₂	0	0,06
	CH ₄	0	9,04
Débit (Nm ³ /h)		22 075	4 425
Pression (bar abs)		20,6	1,35
Température (°C)		30	30

Ce qui précède correspond à un fonctionnement dit nominal de l'installation 10.

15

Cependant, en cas de défaillances ou de difficultés de fonctionnement de l'unité d'épuration 22 et/ou de l'unité cryogénique 14, il est nécessaire, pour

maintenir un flux de production d'hydrogène en 32, d'envoyer directement le flux issu de l'unité de lavage aux amines 20 à l'unité PSA 16, via une conduite de dérivation 40 tracée en pointillés sur la figure 1.

Le traitement du gaz issu de l'unité 20 par l'unité 16 qui continuerait de suivre le cycle 622 de la figure 2 se heurterait à deux limitations principales :

- une quantité d'impuretés à arrêter beaucoup plus élevée qu'auparavant pendant la phase d'adsorption avec le même volume d'adsorbant ; et

- un volume de résiduaire à évacuer beaucoup plus élevé qu'auparavant lors des étapes de purge et d'élution.

Cette dernière contrainte conduit, de façon classique, à rallonger les étapes de régénération pour conserver des débits et des pertes de charges compatibles avec le bon fonctionnement de l'unité PSA. Globalement, par les méthodes classiques de régulation comme celles évoquées dans le préambule, on est amené à augmenter le nombre de cycles par heure (par réduction du temps de phase), et ainsi traiter moins de gaz par phase pour éviter la pollution de la production par les impuretés. Compte tenu en outre que la teneur en hydrogène dans le gaz en 40 est beaucoup plus faible que la teneur nominale en hydrogène du gaz en 28, la production d'hydrogène qu'il est possible d'obtenir avec l'unité PSA 16 sous un cycle 6.2.2. traitant directement le gaz issu de l'unité de lavage aux amines 20 est sensiblement plus faible que la production nominale détaillée plus haut.

L'emploi d'un cycle auxiliaire, nettement différent du cycle nominal, s'avère avantageux pour conserver des performances acceptables en termes de rendement, de pureté et/ou de productivité pour le gaz produit par l'unité PSA. Selon l'invention, un tel cycle est préalablement préprogrammé et mémorisé dans la mémoire 36 pour pouvoir être transmis, via la ligne 38, à l'unité 16 dès que ses conditions de fonctionnement s'écartent de manière importante des conditions nominales, au point que les performances minimales requises ne sont plus atteintes.

Un exemple d'un tel cycle préprogrammé est représenté sur la figure 3, et correspond à un cycle de type 6.2.1, c'est-à-dire comprenant six adsorbeurs dont deux sont en production, mais présentant un seul équilibrage de pression (à une pression notée PE').

Les conventions de notation et de représentation du cycle de la figure 3 étant identiques à celles du cycle de la figure 2, le cycle 6.2.1 ne sera pas détaillé plus avant.

Le fait de supprimer, par rapport au cycle 6.2.2 de la figure 2, un équilibrage entraîne une diminution du rendement d'extraction en hydrogène mais permet de traiter sensiblement plus de gaz de charge par phase.

La comparaison des schémas des cycles 6.2.2 et 6.2.1 montre par ailleurs que ce dernier cycle permet, à temps de phase inchangé, de disposer de plus de temps pour les étapes de purge et d'élution.

Dans ces conditions, il est possible de produire plus de 70% de la production nominale. Un exemple de bilan matière, avec utilisation de 28 000 Nm³/h sur les 38 000 disponibles en 40, est le suivant :

		Gaz en 40	Gaz produit en 32	Gaz résiduaire en 34
Composition en % volumique, à sec	H ₂	73,35	100	38,76
	N ₂	0,74	0	1,70
	CO	19,31	0	44,37
	CO ₂	0,01	0	0,02
	CH ₄	6,59	0	15,14
Débit (Nm ³ /h)		28 000	15 814	12 186
Pression (bar abs)		23,8	20,6	1,35
Température (°C)		35	35	35

En variante non représentée, compte tenu de l'allongement des étapes de purge et d'élution consécutives au changement de cycle, il est possible de réduire le temps de phase tout en gardant une durée suffisante pour ces étapes. Cet aménagement permet de réaliser plus de cycles par heure et donc de produire plus d'hydrogène, au détriment d'environ 1% de rendement.

A l'inverse, il peut être demandé en marche auxiliaire de produire une quantité donnée d'hydrogène sensiblement inférieure à la valeur nominale mais en utilisant le minimum de gaz de charge. Dans ce cas, un cycle 6.1.3 avec un seul adsorbeur en phase de production et trois équilibrages est une solution avantageuse.

De manière plus générale, le procédé selon l'invention consiste par exemple à passer du cycle nominal à X. Y. Z à un cycle auxiliaire X'. Y'. Z'

avec au moins l'un des nombres X' , Y' et Z' différent des nombres respectifs X , Y et Z .

Par comparaison aux marches réduites et aux marches exceptionnelles où il est courant de faire fonctionner l'unité PSA suivant un cycle proche de son cycle nominal au moyen de régulations évoquées dans le préambule, le
5 procédé selon l'invention se fonde sur l'idée que, lorsque les changements de charge sont fréquents ou de durée suffisamment longue, il est souhaitable de prendre en compte les différentes conditions de marche en préprogrammant à l'avance et en mémorisant les cycles correspondants qu'il est prévisible
10 d'utiliser.

Avec une unité PSA comportant de tels cycles préprogrammés, par exemple prévus dès l'installation de cette unité, l'unité PSA est en mesure de fonctionner pour des conditions de fonctionnement diverses, moyennant des aménagements de tuyauteries et de vannes permettant de dériver tout ou
15 partie de lignes amont à l'unité PSA considérée. La mémoire 36 comporte avantageusement des instructions de commande permettant de passer d'un cycle à l'autre, en faisant suivre à l'unité PSA 16 des étapes intermédiaires de transition.

D'autres cas de figure, modifiant de manière importante les conditions
20 de fonctionnement de l'unité PSA, sont envisageables. Par exemple, lors de la maintenance de tout ou partie d'unités amont à l'unité PSA, le gaz de charge est fourni par une source secondaire de débit inférieur au débit nominal.

De même, le procédé selon l'invention est particulièrement intéressant lors de besoins périodiques d'une surcapacité de production puisqu'une
25 diminution du nombre d'équilibrages, si nécessaire conjointement à une réduction du temps de phase, permet d'augmenter la production pour un l'accroissement du débit de charge, par exemple avec une source supplémentaire de gaz de charge.

On notera que cette notion de réduction d'équilibrage n'est pas limitée
30 au cas des équilibrages complets en pression, comme ceux des cycles 6.2.2 et 6.2.1 détaillés sur les figures 2 et 3. En effet, il est possible d'arrêter un équilibrage de pression avant que l'égalité des pressions entre les adsorbateurs reliés l'un à l'autre soit effectivement réalisée ; on parle alors d'équilibrage partiel, et non plus de nombre d'équilibrages mais de fraction d'équilibrage.

Par exemple, si en cas d'équilibrage complet la pression haute PH du cycle passe successivement à la pression intermédiaire PE1 dans le cas d'un premier équilibrage complet, puis à la pression PE2 dans le cas d'un deuxième équilibrage complet, et si la pression du second équilibrage est
 5 arrêtée à une valeur PE2' supérieure à la valeur PE2, la fraction d'équilibrage réalisée est égale à $1 + \frac{PE1 - PE2'}{PE1 - PE2}$, par exemple égale à 1,5 équilibrage. En d'autres termes, les nombres Z et Z' ne sont pas nécessairement des nombres entiers.

Un autre exemple d'application du procédé selon l'invention concerne
 10 l'épuration de gaz de raffinerie. Au sein d'une raffinerie, il existe plusieurs sources d'hydrogène (réacteur catalytique, réseau d'hydrogène impur, réseau fioul, etc) qui peuvent faire l'objet d'une épuration par PSA hydrogène. Ces flux gazeux sont généralement composés d'hydrogène, de sulfures
 d'hydrogène, d'hydrocarbures saturés et insaturés, d'hydrocarbures
 15 aromatiques, d'eau, d'azote, etc. Le traitement de ces gaz nécessite l'emploi d'adsorbants spécifiques et permettent une bonne régénération en pression des composés les plus lourds. Une fois cet adsorbant choisi et placé en bas des adsorbeurs, il est possible pour l'unité PSA de traiter à peu près tous les gaz hydrogénés issus d'une raffinerie.

20 On conçoit qu'il est alors judicieux de remplacer le cycle nominal de l'unité PSA par un cycle auxiliaire préprogrammé, en fonction des conditions de fonctionnement de l'unité. Ainsi, un gaz de charge à haute pression et riche en hydrogène (de teneur en H₂ supérieur à 90%) est traité avec un cycle différent de celui utilisé pour un gaz à basse ou moyenne pression et de
 25 teneur en hydrogène de l'ordre de 60%.

Plus généralement, plus un gaz est riche en hydrogène, plus le cycle choisi parmi les cycles préprogrammés a une phase de production par adsorption longue par rapport à la phase de régénération, et inversement. Il est ainsi avantageux de préprogrammer toute une gamme de cycles PSA
 30 possédant des ratios $\frac{\text{durée de la phase d'adsorption}}{\text{durée des étapes de purge et d'élution}}$ compris entre 0,5 et 2.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'au moins un gaz de charge par adsorption, du type dans lequel on utilise une unité (16) de traitement par adsorption à modulation de pression, et dans lequel on fait suivre à ladite unité de traitement (16) un cycle nominal de fonctionnement, déterminé en fonction de conditions nominales de fonctionnement et en vue de garantir des performances minimales de traitement du gaz de charge, caractérisé en ce qu'on dispose d'au moins un cycle auxiliaire de fonctionnement préprogrammé, différent du cycle nominal, et en ce que, lorsque les conditions de fonctionnement diffèrent des conditions nominales au point que l'unité de traitement (16) n'atteint plus ses performances minimales, on impose à l'unité de traitement (16) de suivre le ou un des cycles auxiliaires.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la composition du gaz de charge est une condition de fonctionnement.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression du gaz de charge ou la pression d'un gaz résiduaire en sortie de l'unité de traitement (16) sont des conditions de fonctionnement.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du gaz de charge est une condition de fonctionnement.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le débit du gaz de charge est une condition de fonctionnement.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dispose d'étapes intermédiaires préprogrammées de passage d'un cycle à l'autre parmi les cycles nominal et auxiliaire(s).

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle nominal de fonctionnement est repéré par un triplet X.Y.Z, où X désigne le nombre d'adsorbeurs actifs de l'unité de traitement (16), Y le nombre d'adsorbeurs en adsorption simultanée, et Z le nombre d'équilibrages de pressions sur ledit cycle nominal, et en ce qu'au moins l'un du nombre X' d'adsorbeurs actifs, du nombre Y' d'adsorbeurs en adsorption simultanée, et du nombre Z' d'équilibrages de pressions sur le ou

chaque cycle auxiliaire est différent du nombre correspondant du cycle nominal.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'au moins l'un des équilibrages de pressions est un équilibrage partiel, de sorte que l'un
5 au moins des nombres Z et Z' n'est pas un nombre entier.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle nominal et le ou chaque cycle auxiliaire comportent au moins une étape d'adsorption à une haute pression (PH) du cycle, une étape de purge consistant en une dépressurisation à contre-courant
10 jusqu'à la basse pression (PB) du cycle, une étape d'élution à ladite basse pression, et une étape de repressurisation jusqu'à ladite haute pression, le ratio $\frac{\text{durée de la phase d'adsorption}}{\text{durée des étapes de purge et d'élution}}$ étant compris sensiblement entre 0,5 et 2 pour chacun des cycles.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes,
15 caractérisé en ce que l'unité de traitement est une unité de production d'hydrogène (16).

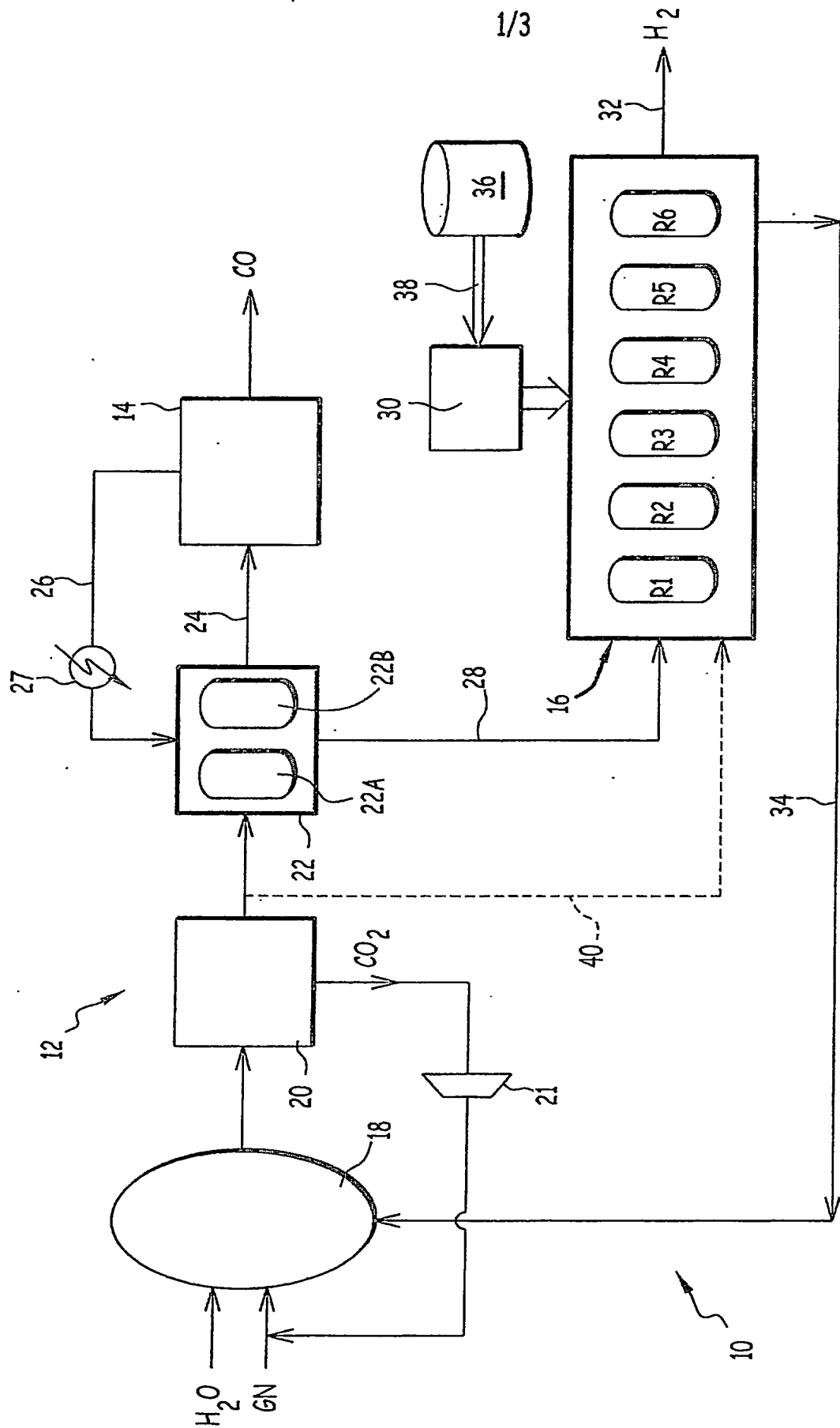


FIG.1

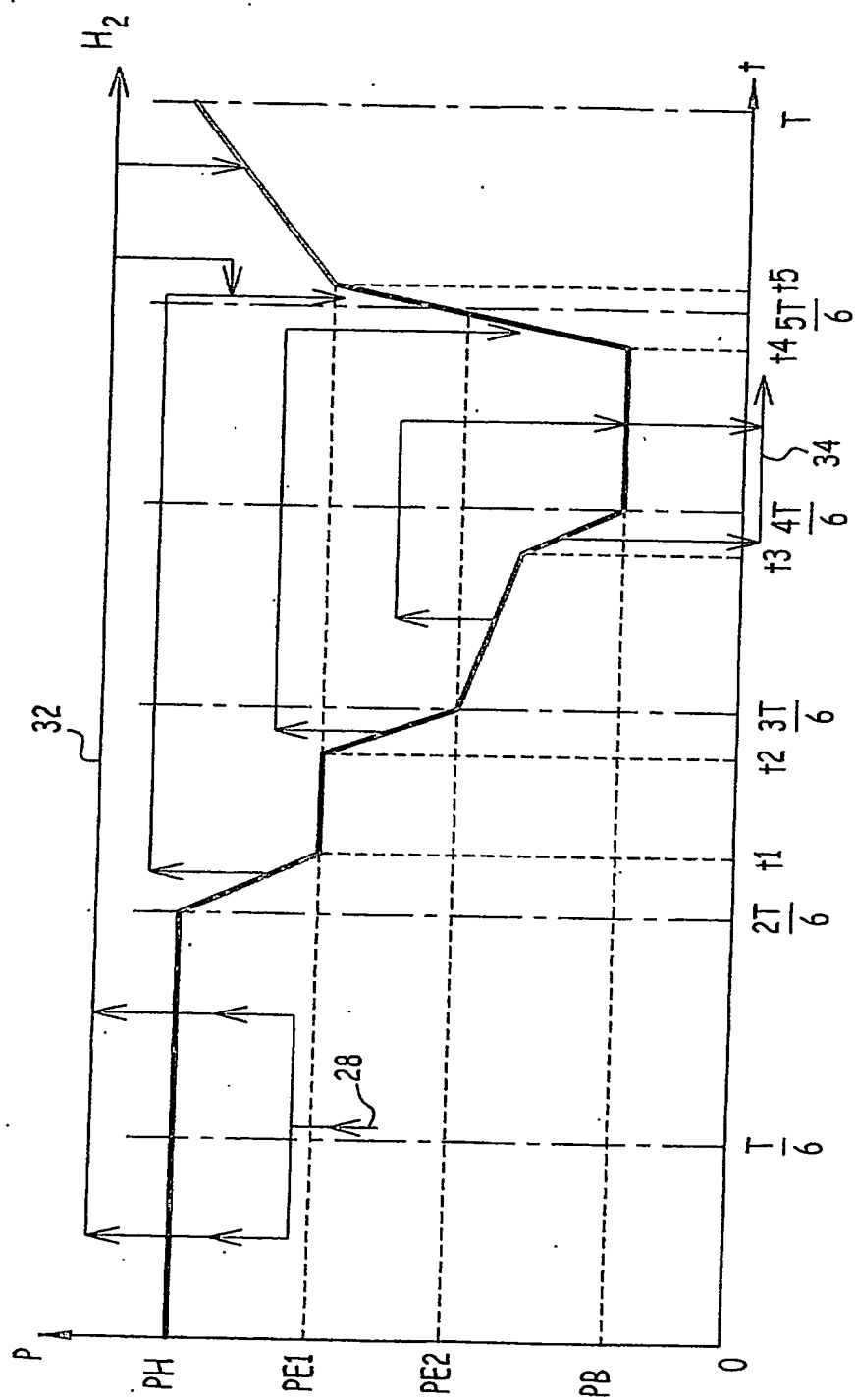


FIG.2

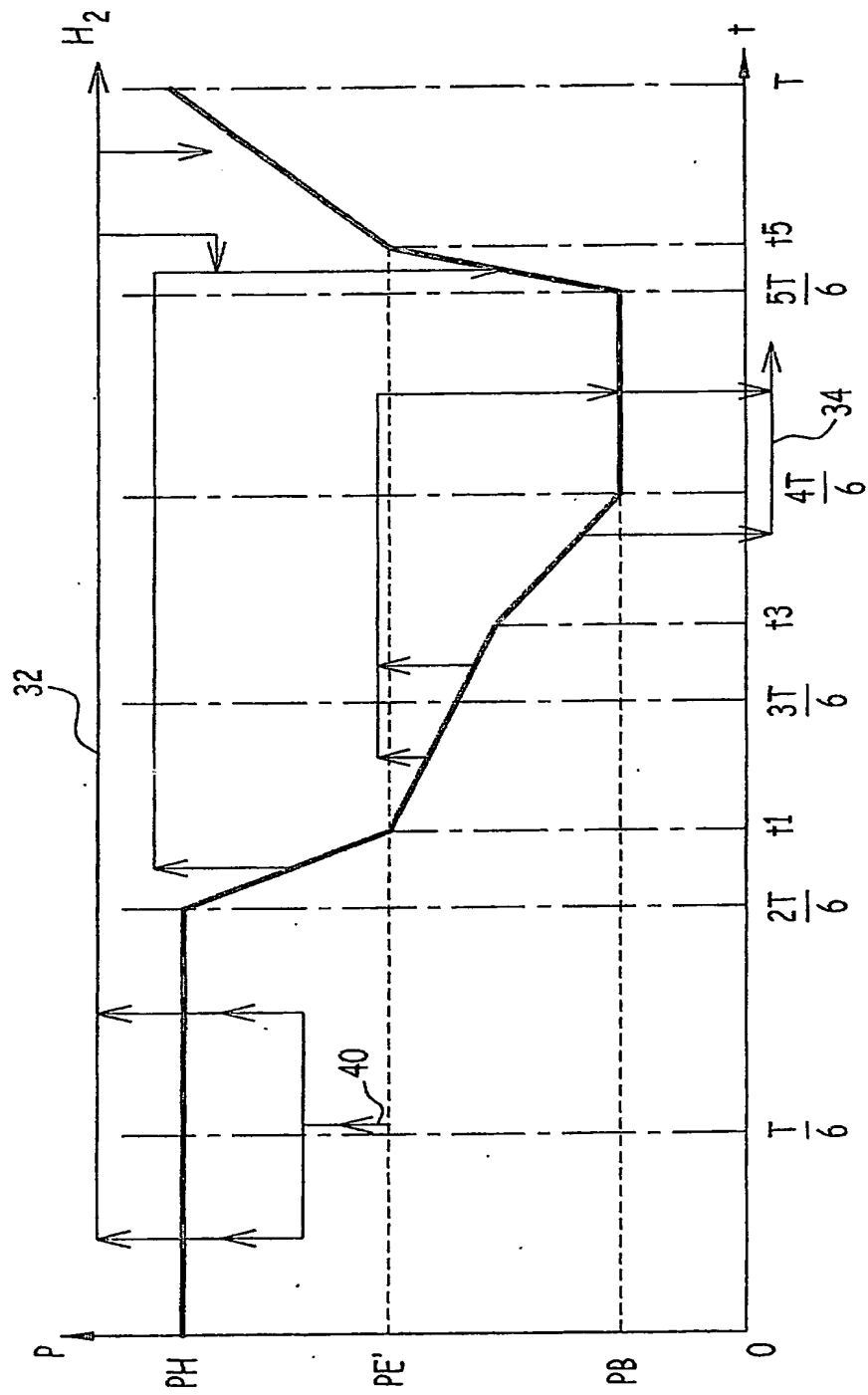


FIG.3

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle Article VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S.5848 GLM/MM	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		020 7568	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE TRAITEMENT D'AU MOINS UN GAZ DE CHARGE PAR ADSORPTION A MODULATION DE PRESSION			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE 75 quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 France			
DESIGNÉ(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MONEREAU	
Prénoms		Christian	
Adresse	Rue	159 rue de Charonne	
	Code postal et ville	75011	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DE SOUZA	
Prénoms		Guillaume	
Adresse	Rue	30 avenue de la République	
	Code postal et ville	92130	ISSY LES MOULINEAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 19 juin 2002 Gabriel LE MOENNER			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.